

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-152675
(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl. H01M 2/16

(21)Application number : 2002-318269
(22)Date of filing : 31.10.2002

(71)Applicant : TOYOB0 CO LTD
(72)Inventor : INUKAI TADASHI
TACHIKA HIROSHI
YAMADA JUN
OKAMOTO KAZUTAKE
KOBAYASHI HISATO
KAWAHARA KEIZO

(54) POLYAMIDE-IMIDE RESIN FOR SECONDARY BATTERY SEPARATOR, SEPARATOR USING THE RESIN, AND SECONDARY BATTERY USING THE SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide-imide resin showing excellent shutdown temperature characteristics and high meltdown temperature characteristics, a separator using the resin, and a secondary battery using the separator.

SOLUTION: The polyamide-imide resin for a secondary battery separator has a logarithmic viscosity of 0.5 dl/g or more and a glass transition temperature of 100° C or higher, and preferably copolymerized with one or two or more kinds of compounds selected from butadiene group rubber having either a carboxyl group, a hydroxyl group or an amino group at its end, polyalkylene ether, and polyester. A separator using the same is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-152675
(P2004-152675A)

(43) 公開日 平成16年5月27日 (2004.5.27)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 2/16

F1

H01M 2/16

テーマコード (参考)

5H021

P

審査請求 未請求 請求項の数 9 ○ L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2002-318269 (P2002-318269)

(22) 出願日

平成14年10月31日 (2002.10.31)

(71) 出願人 000003160

東洋筋縫株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

犬飼 忠司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋筋縫株式会社総合研究所内

田近 弘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋筋縫株式会社総合研究所内

山田 潤

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋筋縫株式会社総合研究所内

岡本 和文

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋筋縫株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂、その樹脂を用いたセパレーター、およびそのセパレーターを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 優れたシャットダウン温度特性及び高いメルトダウン温度特性を示すポリアミドイミド樹脂に関し、さらにはその樹脂を用いたセパレーター、およびそのセパレーターを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 対数粘度が 0.5 d 1 / g 以上であり、かつガラス転移温度が 100°C 以上である二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂、好ましくは末端にカルボキシル基、水酸基およびアミノ基の何れかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち 1 種又は 2 種以上を共重合している二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂、それを用いたセパレーターに関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対数粘度が 0.5 d l / g 以上であり、かつガラス転移温度が 100°C 以上である二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 2】

ポリアミドイミド樹脂が、末端にカルボキシル基、水酸基およびアミノ基の何れかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち 1 種又は 2 種以上を共重合されている請求項 1 記載の二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 3】

ポリアミドイミド樹脂のジアミン成分にオートリジン構造を有する請求項 1 または 2 記載の二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂を用いた二次電池セパレーター。

【請求項 5】

ポリアミドイミド樹脂が、空孔率 30 ~ 80 % の多孔質膜を形成している請求項 4 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 6】

請求項 5 記載の二次電池用セパレーターにおいて、ポリアミドイミド多孔質膜にさらに空孔率が 30 ~ 80 % である多孔質オレフィンを積層した二次電池用セパレーター。

【請求項 7】

膜厚が 5 ~ 100 μ m である請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 8】

透気度が 1 ~ 2000 sec / 100 cc Air である請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 9】

請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載のセパレーターを用いた二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安全性の改善が要求されているリチウムイオン二次電池のセパレーターとして、優れたシャットダウン温度特性及び高いメルトダウン温度特性を示すポリアミドイミド樹脂に関し、さらにはその樹脂を用いたセパレーター、およびそのセパレーターを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子携帯機器の発達により、高エネルギー密度、高起電力の電池が開発されている。それらの中でも高起電力の点から非水電解液電池、特にリチウムイオン二次電池が精力的に開発されている。このような非水電解液電池には電解質として可燃性有機溶媒が通常用いられる。しかしながら万が一電池の両極が短絡、電池内容物の分解反応を起こした場合、電池内部の急激な温度上昇により、内容物が洩れことがある。この様な問題に対する対策としては現在、安全弁の取り付け、溶融性成分含有のセパレーターによるシャットダウン機能付与などが行われている。

【0003】

しかしながら安全弁は短絡に対する本質的な防護策ではなく、電池内部の急激な圧力上昇を緩和するだけのものである。

【0004】

一方、セパレーターのシャットダウン機能は熱溶融性材料を用いた多孔質膜を用いることにより、短絡などにより電池内部の温度がある一定の温度に達したときに、材料の熱溶融により多孔質膜の穴が塞がることにより、イオン導電性が妨げられ発熱の原因となる電池反応を抑えようとするものである（例えば特許文献 1、2、3 参照）。しかしながら、こ

10

20

30

40

50

のような熱溶融性材料を用いた場合、熱上昇でシャットダウン機能が働いても更なる温度上昇が起り、膜自体が溶融して本来の機能である電極間の隔離が損なわれてしまう。これはメルトダウンと呼ばれる現象であり電池としては好ましくない。このような問題点の改善策としてシャットダウン温度の範囲を広げることが提案されている（例えば特許文献4、5、6参照）。これらは多孔質膜、不織布基材に熱溶融性材料を積層、コーティングするなどの技術である。しかしながらこれらの作成手法は煩雑になる場合があることと必ずしもシャットダウン時の絶縁性が十分なものが得られてはいない。

【0005】

【特許文献1】

特許2642206公報（[特許請求の範囲]）

10

【特許文献2】

特開平6-212006号公報（[特許請求の範囲]）

【特許文献3】

特開平8-138643号公報（[特許請求の範囲]）

【特許文献4】

特公平4-1692号公報（[0010]）

【特許文献5】

特開昭60-52号公報（第2頁）

【特許文献6】

特開昭61-232560号公報（第2頁）

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、従来使用されている多孔質膜セパレーターに代わるシャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターとそれを用いた二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、多孔質のポリアミドイミド樹脂膜を単独又は他の材料と組み合わせてセパレーターとして使用することにより、安全性、サイクル耐久性に優れた二次電池が得られることを見いだした。即ち本発明は以下の二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂、その樹脂を用いたセパレーター、およびそのセパレーターを用いた二次電池である。

30

【0008】

(1) 対数粘度が0.5dl/g以上であり、かつガラス転移温度が100°C以上である二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

【0009】

(2) ポリアミドイミド樹脂が、末端にカルボキシル基、水酸基およびアミノ基の何れかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち1種又は2種以上を共重合されている(1)記載の二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

40

【0010】

(3) ポリアミドイミド樹脂のジアミン成分にオートリジン構造を有する(1)または(2)記載の二次電池セパレーター用ポリアミドイミド樹脂。

【0011】

(4) (1)～(3)のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂を用いた二次電池セパレーター。

【0012】

(5) ポリアミドイミド樹脂が、空孔率30～80%の多孔質膜を形成している(4)記載の二次電池用セパレーター。

【0013】

50

(6) (5) 記載の二次電池用セパレーターにおいて、ポリアミドイミド多孔質膜にさらに空孔率が30～80%である多孔質オレフィンを積層した二次電池用セパレーター。

【0014】

(7) 膜厚が5～100μmである(4)～(6)のいずれかに記載の二次電池用セパレーター。

【0015】

(8) 透気度が1～2000sec/100ccAirである(4)～(7)のいずれかに記載の二次電池用セパレーター。

【0016】

(9) (4)～(8)のいずれかに記載のセパレーターを用いた二次電池。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリアミドイミド樹脂はトリメリット酸クロリドとジアミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネートを用いるジイソシアネート法等の通常の方法で合成されるが製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。

【0018】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分はトリメリット酸無水物(クロリド)が望ましいが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることができる。例えば、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ピフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリルーブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレンーブタジエン)等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中ではシャットダウン特性から分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリルーブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレンーブタジエン)を共重合することが好ましい。それらの共重合量は全酸成分を100モル%としたときに2モル%以上であることが好ましい。

【0019】

また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えることもできる。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上述のジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される、末端水酸基のポリエステル等が挙げられ、これらの中ではシャットダウン効果から分子量が1000以上のポリエチレングリコール、または末端水酸基のポリエステルを共重合することが好ましい。それらの共重合量は全酸成分を100モル%としたときに2モル%以上であることが好ましい。

【0020】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン(ジイソシアネート)成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

10

20

30

40

50

、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、o-トリジン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐電解液性の点から4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-トリジンジアミン及びこれらのジイソシアネートが好ましく、その共重合量は全アミン成分を100モル%としたときに、その両成分が50モル%以上であることが好ましく、中でもo-トリジンジアミン及びこれらのジイソシアネートが30モル%以上共重合すると膜強度の点でより好ましい。

【0021】

本発明のポリアミドイミド樹脂はN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤中、60～200℃に加熱しながら攪拌することで容易に製造することができる。この場合、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等を触媒として用いることもできる。

【0022】

本発明のポリアミドイミド樹脂はガラス転移温度が100℃以上で対数粘度は0.5d1/g以上が好ましい。ガラス転移温度が100℃以下では、シャットダウン効果はあるが、メルトダウン温度が低くなり、セパレーターに用いた場合、正極と負極が短絡を起こすおそれがある。また、対数粘度が0.5d1/g未満でも溶融温度の低下により同様のおそれがあることと分子量が低いため多孔質膜が脆くなるからである。

【0023】

次にポリアミドイミド多孔質膜の製造方法について説明する。本発明のフィルムの製造は特に制限はないが、上記のポリアミドイミド重合溶液をポリエステルフィルム等の基材に所定の厚みにコーティングした後、あるいは重合溶液をスリットダイからフィルム状に押し出して、水を主成分とする溶液中に投入して凝固させるのが好ましい。

【0024】

凝固浴にはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤等、水と混和する溶剤を水と共に用いることにより空孔率を制御することができる。ポリアミドイミド多孔質膜の膜厚は5～100μm、好ましくは10～70μm、更に好ましくは15～50μmである。膜厚が5μm以下では膜が弱くなり破断するおそれがある。逆に膜厚が100μmを越えるとサイクル特性が低下する場合がある。ポリアミドイミド多孔質膜の空孔率は30～80%が好ましい。更に好ましくは40～70%であり、空孔率が30%未満では膜の電気抵抗が高くなり、大電流を流しにくくなることがある。一方、80%を越えると膜強度が弱くなることがある。ここで空孔率とはポリアミドイミド樹脂溶液から流延乾燥して作成したフィルム(A)の平均膜厚(A_t)と10cm四方の重量(A_w)を測定し、同じポリアミドイミド樹脂溶液から水中で凝固させて作成した多孔質膜(B)の平均膜厚(B_t)と10cm四方の重量(B_w)とから下記式により算出した値である。両者の膜厚は溶剤を完全に留去するために25μm前後に調節する必要がある。

$$\text{空孔率} = [1 - (B_w / B_t) / (A_w / A_t)] \times 100 (\%)$$

また孔径の尺度である透気度はJIS P-8117に準拠した方法(ガーレー試験機法)により測定した値が1～2000sec/100ccAirであることが好ましく、透気度が1sec/100ccAir以下では膜強度が弱くなり、2000sec/100ccAirを越えるとサイクル特性が悪くなる虞がある。

【0025】

このようにして製造されるポリアミドイミド多孔質膜はセパレーターとして単独で用いられた場合でも優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を示す。特に数平均分子量1000以上のブタジエン系ゴムやポリアルキレングリコール、ポリエステル等がブロック

状に共重合されたポリアミドイミド樹脂からなる多孔質フィルムの場合その効果が顕著である。

【0026】

また、本発明のポリアミドイミド多孔質膜はポリオレフィン系の多孔質膜と積層、組み合わせて用いることができる。ポリオレフィン系多孔質膜とはポリエチレンやポリプロピレンフィルムを延伸開孔法や相分離法等によって製造されるものである。ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン多孔質膜を積層する場合の膜厚は5～100μm、好ましくは15～70μmである。空孔率は30～80%、透気度は1～2000sec/100ccAirであるものが好ましい。

【0027】

積層フィルムは各々単層フィルムを単純に積層しても良いし、ポリオレフィン多孔膜を基材としてこれにポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、水中に投入して凝固させた複合フィルムを用いても良い。

【0028】

このように構成された本発明のポリアミドイミド多孔質膜をセパレーターとして使用した二次電池は従来と同様の電池性能を発揮し、シャットダウン特性、メルトダウン特性に優れた安全な電池を得ることができる。ここでそのイオン種は特に限定されないが、特にリチウムイオンが汎用性の面で好ましい。本発明に関わる二次電池は本発明のセパレーターを用いること以外は、常法に従って製造することができる。

【0029】

即ち、正極活物質としてはリチウムを含んだ材料、負極としてはリチウムをイオンとして吸蔵、放出可能な材料、電解液としてはリチウムとフッ素を含む化合物からなる電解質の有機溶剤溶液を用いることができる。

【0030】

具体的には、正極活物質としてはリチウムイオンを挿入、離脱できるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム等のリチウム金属酸化物を使用することができる。正極活物質には導電剤として公知の活性炭、各種コークス、カーボンブラック、結着剤及び溶剤等を配合し、この分散液をアルミニウム等の集電体に塗布、乾燥したものを正極材とすることができます。

【0031】

負極活物質としてはコークス、グラファイト、非晶質カーボン等が用いられ、これらを結着剤と有機溶剤からなる分散液を銅箔等の集電体に塗布、乾燥して負極材とすることができます。

【0032】

電解液に使用される電解質としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₄、LiBF₄、LiBr、LiCF₃SO₃等が挙げられ、有機溶剤としてはプロピレンカーピネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等の1種又は2種以上が用いられる。

【0033】

【実施例】

以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例で制限されるものではない。

尚、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。

1. 対数粘度：ポリアミドイミド樹脂0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を30℃に保ちウベローデ粘度管を用いて測定した。

2. ガラス転移温度：測定幅4mm、長さ15mmのポリアミドイミドフィルムをレオロジー社製DVE-V4レオスペクトラーを用い、周波数110Hzの振動を与えて測定した動的粘弹性の損失弹性率の変曲点をガラス転移温度とした。

3. 膜厚：ポリアミドイミド多孔質膜をSONY社製マイクロメーター(μ-Mate)50

10

20

30

40

で測定した。

4. 空孔率：ポリアミドイミド樹脂溶液から流延乾燥して作成した約 $25 \mu\text{m}$ フィルム (A) の平均膜厚 (A_t) と 10cm 四方の重量 (A_w) を測定し、同じポリアミドイミド樹脂溶液から水中で凝固させて作成した約 $25 \mu\text{m}$ 多孔質膜 (B) の平均膜厚 (B_t) と 10cm 四方の重量 (B_w) とから下記式によって空孔率を算出した。

$$\text{空孔率} = [1 - (B_w / B_t) / (A_w / A_t)] \times 100 (\%)$$

5. シャットダウン温度特性：プロピレンカーボネットに4-フッ化ホウ酸リチウムを1モル/1で溶解した溶液を充填した多孔質膜を用い、交流周波数 1kHz 、交流振幅 100mV 、昇温速度 $2\text{^\circ C}/\text{分}$ で測定した。温度上昇に伴うインピーダンス値の上昇が一旦 $1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ になったときの温度をシャットダウン開始温度とし、インピーダンスの値が $1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ を越え、更に上昇した後低下し再び $1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ になった温度をメルトダウン温度とした。

【0034】

実施例 1

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツロフラスコにトリメリット酸無水物 (TM A) 1モル、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 1モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、 120^\circ C で1.5時間攪拌した後 180^\circ C に昇温して更に約3時間攪拌を行いポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.86d1/g 、ガラス転移温度は 290^\circ C であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液を $100\mu\text{m}$ 厚みのポリエステルフィルム上に塗布し、 25^\circ C の水中に約3分間浸漬した後、ポリエステルフィルムから剥がし取り、金属枠で固定して 100^\circ C で10分間乾燥した。得られたポリアミドイミドフィルムの膜厚は $27\mu\text{m}$ 、空孔率は65%、透気度は $3.4\text{sec}/100\text{ccAir}$ であった。この膜のシャットダウン温度は 167^\circ C 、メルトダウン温度は 200^\circ C 以上であった。この多孔質膜をセパレーターに用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いた正極及び黒鉛と非晶質炭素を混合した負極活物質とポリフッ化ビニリデンをバインダーにした負極、電解液としてソルライト (三菱化学製) を用いてコイン型電池を作成して電池特性を評価した。市販のセパレーター (東燃化学製セルガード: 25μ) に比べて放電容量、サイクル特性ともほぼ同等の性能を示した。

【0035】

実施例 2

実施例1でTMA 0.9モル、ジカルボキシポリ (アクリロニトリル-ブタジエン) ゴム (宇部興産製ハイカーチTB N 1300×13: 分子量3500) を0.1モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.65d1/g 、ガラス転移温度は 203^\circ C であった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は $25\mu\text{m}$ 、空孔率は48%、透気度は $4.6\text{sec}/100\text{ccAir}$ でシャットダウン温度は 142^\circ C 、メルトダウン温度は 200^\circ C 以上であった。

【0036】

実施例 3

実施例1と同じ装置を用い、TMA 0.94モル、分子量2000のポリプロピレングリコール0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み 200^\circ C で3時間反応させた後、固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.63d1/g 、ガラス転移温度は 198^\circ C であった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の厚みは $30\mu\text{m}$ 、空孔率は55%、透気度は $4.1\text{sec}/100\text{ccAir}$ でシャットダウン温度は 134^\circ C 、メルトダウン温度は 200^\circ C 以上で

10

20

30

40

50

あつた。

【0037】

実施例4

実施例1と同じ装置を用い、TMA 0.93モル、ポリカプロラクトン（ダイセル化学製
プラクセル220：分子量2000）0.07モル、MDI 1.02モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるように γ -ブチロラクトンと共に仕込み、200°Cで約5時間反応させた後固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.71dl/g、ガラス転移温度は175°Cであった。このポリアミドイミド樹脂溶液を実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は22 μ m、空孔率は43%、透気度は6.7sec/100ccAirで、シャットダウン温度は128°C、メルトダウン温度は200°C以上であった。

【0038】

実施例5

実施例1と同じ装置を用い、TMA 0.5モル、ダイマー酸0.5モル、o-トリジンジイソシアネート0.5モル、MDI 0.5モルを固形分濃度が30%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120°Cで1.5時間、180°Cで3時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.70dl/g、ガラス転移温度は153°Cであった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の厚みは28 μ m、空孔率は55%、透気度は4.1sec/100ccAirでシャットダウン温度は121°C、メルトダウン温度は186°Cであった。

【0039】

比較例1

実施例1でTMAを1.07モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.35dl/g、ガラス転移温度は285°Cであった。このポリアミドイミド樹脂を用いた多孔質膜は分子量が低いため脆く、セパレーターとしては不適であった。

【0040】

比較例2

実施例1と同じ装置を用い、TMA 0.3モル、ダイマー酸0.7モル、MDI 1モルを固形分濃度が40%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180°Cで4時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.63dl/g、ガラス転移温度は82°Cであった。このポリアミドイミド樹脂から実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は23 μ m、空孔率は67%、透気度は3.4sec/100ccAirと良好であったが、シャットダウン温度が72°C、メルトダウン温度が118°Cと低くセパレーターとしての安全性が不十分であった。

【0041】

【発明の効果】

本発明のポリアミドイミド樹脂を用いた二次電池用セパレーターは、従来使用されてきた多孔質膜セパレーターに比べてシャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターであるため、安全性、サイクル耐久性に優れた性能を示す二次電池を提供することが可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 小林 久人

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 河原 恵造

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 5H021 EE04 EE07 EE15 HH00 HH03 HH06 HH07